

U.S. PATENT & TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

)
: Examiner: Not Yet Assigned
)
: Group Art Unit: Not Yet Assigned

)

•

•

1

:

)

•

March 1, 2004

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

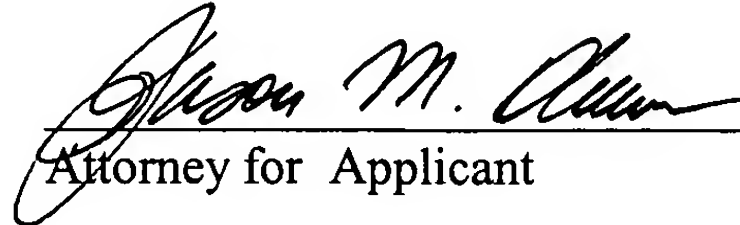
Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

JP 2003-374824, filed November 4, 2003.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicant

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 411683v1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 4 8 2 4
Application Number:

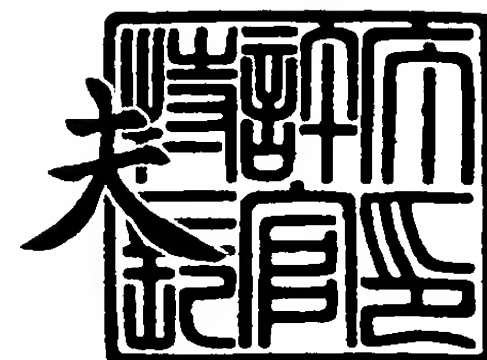
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 4 8 2 4]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 256680
【提出日】 平成15年11月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 16/511
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 鈴木 伸昌
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100110412
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤元 亮輔
 【電話番号】 03-3523-1227
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 062488
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0010562

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

被処理基体にプラズマ処理を施す処理装置であって、
前記被処理基体を収納してプラズマを発生する処理室と、
当該処理室にガスを導入する手段と、
前記プラズマの発生領域よりも前記ガスの上流に前記被処理基体を配置する手段とを有することを特徴とする処理装置。

【請求項 2】

被処理基体にプラズマ処理を施す処理装置であって、
前記被処理基体を収納してプラズマを発生する処理室と、
当該処理室にガスを導入する手段と、
前記プラズマの発生領域と前記被処理基体との間に配置された排気手段とを有することを特徴とする処理装置。

【請求項 3】

前記被処理基体と前記プラズマの発生領域の間に、前記被処理基体が配置される処理空間の活性種濃度を所定の範囲に維持するためのコンダクタンス調整手段を設けたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の処理装置。

【請求項 4】

被処理基体にプラズマ処理を施す処理装置であって、
前記被処理基体を収納してプラズマを発生する処理室と、
当該処理室にガスを導入する手段と、
前記被処理基体上の活性種濃度は $1 \text{ E } 9$ 乃至 $1 \text{ E } 11 \text{ cm}^{-3}$ に維持する手段とを有することを特徴とする処理装置。

【請求項 5】

前記維持手段は、前記被処理基体と前記プラズマの発生領域の間に設けられ、前記被処理基体が配置される処理空間の前記活性種濃度を所定の範囲に維持するためのコンダクタンス調整手段を含むことを特徴とする請求項 4 記載の処理装置。

【請求項 6】

前記コンダクタンス調整手段は、複数の孔が穿られた平板であることを特徴とする請求項 3 又は 5 記載の処理装置。

【請求項 7】

前記コンダクタンス調整手段で分けられた前記処理室の前記プラズマの発生領域側に排気手段を、前記被処理基体側に前記ガス導入手段を配置したことを特徴とする請求項 3 又は 5 記載の処理装置。

【請求項 8】

前記ガス導入手段は、前記被処理基体をプラズマ処理するための処理ガスを前記処理室に導入する第 1 のガス導入手段と、不活性ガスを前記処理室に導入する第 2 のガス導入手段とを含み、

前記コンダクタンス調整手段で分けられた前記処理室の前記プラズマの発生領域側に前記第 1 のガス導入手段と排気手段を配置し、前記被処理基体側に前記第 2 のガス導入手段を配置したことを特徴とする請求項 3 又は 5 記載の処理装置。

【請求項 9】

前記プラズマ処理は、前記被処理基体の表面を酸化又は窒化する処理である請求項 1 乃至 8 のうちいずれか一項記載の処理装置。

【請求項 10】

処理室に被処理基体を収納すると共に酸素を含むガスを導入して前記被処理基体に 8 nm 以下の膜厚の酸化膜を形成するプラズマ処理を施す処理方法であって、
前記被処理基体上の活性種濃度を $1 \text{ E } 9$ 乃至 $1 \text{ E } 11 \text{ cm}^{-3}$ に維持するステップと、
前記プラズマ処理を 5 秒以上の処理時間だけ行うステップとを有することを特徴とする処理方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 処理装置及び方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般には、処理装置及び方法に係り、特に、プラズマ処理に使用される処理ガスのラジカルと被処理基板との反応の制御に関する。本発明は、例えば、数分子層の極薄膜を制御性良く形成するプラズマ処理に好適である。

【背景技術】

【0002】

マイクロ波をプラズマ生起用の励起源として使用するマイクロ波プラズマ処理装置としては、CVD装置、エッチング装置、アッシング装置、表面改質装置等が知られている。かかるマイクロ波プラズマ処理装置を使用した被処理基体の処理においては、典型的に、処理室内に処理用ガスを導入し、処理室の外部に設けられたマイクロ波供給装置からマイクロ波を誘電体窓を介して処理室に供給してプラズマを発生させ、ガスを励起、解離、反応させ、処理室内に配された被処理基体を表面処理する。マイクロ波プラズマ処理装置を利用した成膜処理は、例えば、特許文献1に提案されている。

【特許文献1】 特開平3-1531号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、マイクロ波プラズマ処理装置を用いて成膜若しくは表面改質により数分子層の極薄膜（例えば、1nm以下）を形成する場合、例えば、シリコン基板にゲート酸化膜を形成しようとする場合、処理時間が、例えば、1秒以下と極めて短くなり、安定した制御が可能な時間（例えば、5秒以上）を大幅に下回り、膜厚制御性が低下する。

【0004】

そこで、本発明は、かかる従来の問題を解決し、極薄膜形成時の膜厚制御性を向上する処理装置及び方法を提供することを例示的目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一側面としての処理装置は、被処理基体にプラズマ処理を施す処理装置であって、前記被処理基体を収納してプラズマを発生する処理室と、当該処理室にガスを導入する手段とを有し、更に、前記プラズマの発生領域よりも前記ガスの上流に前記被処理基体を配置する手段、前記プラズマの発生領域と前記被処理基体との間に配置された排気手段、又は、前記被処理基体上の活性種濃度は 1×10^9 乃至 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ に維持する手段を有することを特徴とする。

【0006】

前記被処理基体と前記プラズマの発生領域の間に、前記被処理基体が配置される処理空間の活性種濃度を所定の範囲に維持するためのコンダクタンス調整手段を設けてもよい。この場合、コンダクタンス調整手段は前記維持手段として機能する。前記コンダクタンス調整手段は、複数の孔が穿られた平板であってもよい。

【0007】

前記コンダクタンス調整手段で分けられた前記処理室の前記プラズマの発生領域側に排気手段を、前記被処理基体側に前記ガス導入手段を配置してもよい。若しくは、前記ガス導入手段は、前記被処理基体をプラズマ処理するための処理ガスを前記処理室に導入する第1のガス導入手段と、不活性ガスを前記処理室に導入する第2のガス導入手段とを含み、前記コンダクタンス調整手段で分けられた前記処理室の前記プラズマの発生領域側に前記第1のガス導入手段と排気手段を配置し、前記被処理基体側に前記第2のガス導入手段を配置してもよい。

【0008】

前記プラズマ処理は、例えば、前記被処理基体の表面を酸化又は窒化する処理である。

【0009】

本発明の別の側面としての処理方法は、処理室に被処理基体を収納すると共に酸素を含むガスを導入して前記被処理基体に 1 nm 以下の膜厚の酸化膜を形成するプラズマ処理を施す処理方法であって、前記被処理基体上の活性種濃度を $1 \text{ E } 9$ 乃至 $1 \text{ E } 11 \text{ cm}^{-3}$ に維持するステップと、前記プラズマ処理を 5 秒以上の処理時間だけ行うステップとを有することを特徴とする。

【0010】

本発明の更なる目的又はその他の特徴は、以下、添付図面を参照して説明される好ましい実施例によって明らかにされるであろう。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、極薄膜形成時の膜厚制御性を向上するプラズマ処理装置及び方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の一実施例としてのマイクロ波プラズマ処理装置（以下、単に、「処理装置」という。）100を添付図面を参照して詳細に説明する。ここで、図1は、処理装置100の概略断面図である。処理装置100は、同図に示すように、図示しないマイクロ波発生源に接続され、プラズマ処理室101、被処理基体102、支持体（又は載置台）103、温調部104、ガス導入部105、排気路106、誘電体窓107、マイクロ波供給手段108を有し、被処理体102に対してプラズマ処理を施す。

【0013】

マイクロ波発生源は、例えば、マグネトロンからなり、例えば、2.45 GHz のマイクロ波を発生する。但し、本発明は、0.8 GHz 乃至 20 GHz の範囲からマイクロ波周波数を適宜選択することができる。マイクロ波は、その後、図示しないモード変換器により TM、TE 又は TEM モードなどに変換されて導波管を伝搬する。マイクロ波の導波経路には、アイソレーターやインピーダンス整合器などが設けられる。アイソレーターは、反射されたマイクロ波がマイクロ波発生源に戻ることを防止し、そのような反射波を吸収する。インピーダンス整合器は、マイクロ波発生源から負荷に供給される進行波と負荷により反射されてマイクロ波発生源に戻ろうとする反射波のそれぞれの強度と位相を検知するパワーメータを有し、マイクロ波発生源と負荷側とのマッチングをとる機能を果たすものであって、4 E チューナ、EH チューナやスタブチューナ等から構成される。

【0014】

プラズマ処理室101は、被処理基体102を収納して真空又は減圧環境下で被処理基体102にプラズマ処理を施す真空容器である。なお、図1においては、被処理基体102を図示しないロードロック室との間で受け渡すためのゲートバルブなどは省略されている。

【0015】

被処理基体102は、半導体であっても、導電性のものであっても、あるいは電気絶縁性のものであってもよい。導電性基体としては、Fe, Ni, Cr, Al, Mo, Au, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pbなどの金属またはこれらの合金、例えば真鍮、ステンレス鋼などが挙げられる。絶縁性基体としては、SiO₂系の石英や各種ガラス、Si₃N₄, NaCl, KCl, LiF, CaF₂, BaF₂, Al₂O₃, AlN、gOなどの無機物、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミドなどの有機物のフィルム、窓などが挙げられる。

【0016】

被処理基体102は、支持体103に載置される。必要があれば、支持体103は高さ調節が可能に構成されてもよい。支持体103は、プラズマ処理室101に収納され、被処理基体102を支持する。

【0017】

温調部104は、ヒーターなどから構成され、例えば、200℃以上400℃以下の処理に適した温度に制御される。温調部104は、例えば、支持体103の温度を測定する温度計と、温度計が測定した温度が所定の温度になるように、例えば、温調部としてのヒーター線への図示しない電源からの通電を制御する制御部とを有する。

【0018】

ガス導入部105は、プラズマ処理室101の下部に設けられ、プラズマ処理用のガスをプラズマ処理室101に供給する。ガス導入部105は、ガス供給手段の一部であり、ガス供給手段は、ガス供給源と、バルブと、マスフローコントローラと、これらを接続するガス導入管を含み、マイクロ波により励起されて所定のプラズマを得るための処理ガスや放電ガスを供給する。プラズマの迅速な着火のために少なくとも着火時にXeやAr、Heなどの希ガスを添加してもよい。希ガスは反応性がないので被処理基体102に悪影響せず、また、電離しやすいのでマイクロ波投入時のプラズマ着火速度を上昇することができる。もっとも後述するように、ガス導入部105を、例えば、処理ガスを導入する導入部と不活性ガスを導入する導入部に分けて、これらの導入部を別々の位置に配置してもよい。例えば、処理ガス導入部を上部に設け、不活性ガス導入部を下部に設け、不活性ガスが処理ガスの活性種が被処理基体102に到達すること防止するように不活性ガスの流れを下から上向きにするなどである。

ガス導入部105の向きは、図1に示すように、下から上である。この結果、プラズマが発生する誘電体窓107の処理室101側の表面（プラズマ発生領域P）に対して被処理基板102は上流に配置される。この結果、ガスは、誘電体窓107近傍に発生するプラズマ発生領域を経由した後に被処理基体102の表面に供給されるが、ガスから生成される活性種の被処理基体102の濃度は、従来のように、ガス導入手段が図1に示す106付近に配置される場合と比較して $1\text{E}9$ 乃至 $1\text{E}11\text{cm}^{-3}$ 程度と著しく低下する。

【0019】

CVD法により基板上に薄膜を形成する場合に用いられるガスとしては、一般に公知のガスが使用できる。

【0020】

a-Si、poly-Si、SiCなどのSi系半導体薄膜を形成する場合の原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 などの無機シラン類、テトラエチルシラン（TEOS）、テトラメチルシラン（TMS）、ジメチルシラン（DMS）、ジメチルジフルオロシラン（DMDFS）、ジメチルジクロロシラン（DMDCS）などの有機シラン類、 SiF_4 、 Si_2F_6 、 Si_3F_8 、 SiHF_3 、 SiH_2F_2 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 、 SiCl_2F_2 などのハロゲン化シラン類等、常温常圧でガス状態であるものまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。また、この場合のSi原料ガスと混合して導入してもよい添加ガスまたはキャリアガスとしては、 H_2 、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnが挙げられる。

【0021】

Si_3N_4 、 SiO_2 などのSi化合物系薄膜を形成する場合の原料としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 などの無機シラン類、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン（TMOS）、オクタメチルシクロテトラシラン（OMCTS）、ジメチルジフルオロシラン（DMDFS）、ジメチルジクロロシラン（DMDCS）などの有機シラン類、 SiF_4 、 Si_2F_6 、 Si_3F_8 、 SiHF_3 、 SiH_2F_2 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 、 SiCl_2F_2 などのハロゲン化シラン類等、常温常圧でガス状態であるものまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。また、この場合の同時に導入する窒素原料ガスまたは酸素原料ガスとしては、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 N_2O 、 NO_2 などが挙げられる。

【0022】

Al、W、Mo、Ti、Taなどの金属薄膜を形成する原料としては、トリメチルアル

ミニウム (TMA1)、トリエチルアルミニウム (TEA1)、トリイソブチルアルミニウム (TIBA1)、ジメチルアルミニウムハイドライド (DMA1H)、タングステンカルボニル ($W(CO)_6$)、モリブデンカルボニル ($Mo(CO)_6$)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリエチルガリウム (TEGa) などの有機金属、 $AlCl_3$ 、 WF_6 、 $TiCl_3$ 、 $TaCl_5$ などのハロゲン化金属等が挙げられる。また、この場合の Si 原料ガスと混合して導入してもよい添加ガスまたはキャリアガスとしては、 H_2 、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn が挙げられる。

【0023】

Al_2O_3 、AlN、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、TiN、 WO_3 などの金属化合物薄膜を形成する場合の原料としては、トリメチルアルミニウム (TMA1)、トリエチルアルミニウム (TEA1)、トリイソブチルアルミニウム (TIBA1)、ジメチルアルミニウムハイドライド (DMA1H)、タングステンカルボニル ($W(CO)_6$)、モリブデンカルボニル ($Mo(CO)_6$)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリエチルガリウム (TEGa) などの有機金属、 $AlCl_3$ 、 WF_6 、 $TiCl_3$ 、 $TaCl_5$ などのハロゲン化金属等が挙げられる。また、この場合の同時に導入する酸素原料ガスまたは窒素原料ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、NO、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) などが挙げられる。

【0024】

被処理基体 102 の表面をエッチングするエッチング用ガスとしては、 F_2 、 CF_4 、 CH_2F_2 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 、 CF_2Cl_2 、 SF_6 、 NF_3 、 Cl_2 、 CCl_4 、 CH_2Cl_2 、 C_2Cl_6 などが挙げられる。フォトレジストなど被処理基体 102 の表面上の有機成分をアッシング除去するアッシング用ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、NO、 N_2O 、 NO_2 、 H_2 などが挙げられる。

【0025】

被処理基体 102 を表面改質する場合、使用するガスを適宜選択することにより、例えば基体もしくは表面層として Si、Al、Ti、Zn、Ta などを使用してこれら基体もしくは表面層の酸化処理あるいは窒化処理さらには B、As、P などのドーピング処理等が可能である。更に本発明において採用する成膜技術はクリーニング方法にも適用できる。その場合酸化物あるいは有機物や重金属などのクリーニングに使用することもできる。

【0026】

被処理基体 102 を酸化表面処理する酸化性ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、NO、 N_2O 、 NO_2 などが挙げられ、被処理基体 102 を窒化表面処理する窒化性ガスとしては、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) などが挙げられる。

【0027】

被処理基体 102 の表面の有機物をクリーニングする場合、またはフォトレジストなど被処理基体 102 の表面上の有機成分をアッシング除去する場合の処理用ガス導入口 105 から導入するクリーニング／アッシング用ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、NO、 N_2O 、 NO_2 、 H_2 などが挙げられる。また、基体表面の無機物をクリーニングする場合の処理用ガス導入口 105 から導入するクリーニング用ガスとしては、 F_2 、 CF_4 、 CH_2F_2 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 CF_2Cl_2 、 SF_6 、 NF_3 などが挙げられる。

【0028】

排気路又は排気管 106 は、特徴的に、プラズマ処理室 101 の上部周囲に設けられ、図示しない真空ポンプに接続されている。即ち、本実施形態においては、排気路 106 は、プラズマ発生領域と被処理基体 102 との間に配置されている。これにより、生成される活性種を排気して被処理基体 102 上の活性種濃度を低下することができる。排気路 106 は、図示しない圧力調整弁、圧力計、真空ポンプ及び制御部と共に圧力調節機構を構成する。即ち、図示しない制御部は、真空ポンプを運転しながら、プラズマ処理室 101 の圧力を検出する圧力計が所定の値になるように、プラズマ処理室 101 の圧力を弁の開き具合で調整する圧力調整弁（例えば、VAT 製の圧力調整機能付きゲートバルブや MK

S製排気スロットバルブ)を制御することによって調節する。この結果、排気路106を介して、プラズマ処理室101の内部圧力を処理に適した圧力に制御する。圧力は、好ましくは、13mPa乃至1330Paの範囲、より好ましくは、665mPaから665Paの範囲が適当である。真空ポンプは、例えば、ターボ分子ポンプ(TMP)により構成され、図示しないコンダクタンスバルブなどの圧力調整バルブを介してプラズマ処理室101に接続されている。

【0029】

誘電体窓107は、マイクロ波発生源から供給されるマイクロ波をプラズマ処理室101に透過すると共にプラズマ処理室101の隔壁として機能する。

【0030】

スロット付平板状マイクロ波供給手段108は、マイクロ波を誘電体窓107を介してプラズマ処理室101に導入する機能を有し、スロット付無終端環状導波管でも、同軸導入平板マルチスロットアンテナでも、マイクロ波を平板状に供給できるものであれば適用可能である。本発明のマイクロ波プラズマ処理装置100に用いられる平板状マイクロ波供給手段108の材質は、導電体であれば使用可能であるが、マイクロ波の伝搬ロスができるだけ抑えるため、導電率の高いAl、Cu、Ag/CuメッキしたSUSなどが最適である。

【0031】

例えば、スロット付平板状マイクロ波供給手段108がスロット付無終端環状導波管である場合、冷却水路とスロットアンテナが設けられている。スロットアンテナは誘電体窓107表面の真空側に干渉による表面定在波を形成する。スロットアンテナは、例えば、半径方向のスロット、円周方向に沿ったスロット、略T字形状の同心円状又は螺旋状に配置された多数のスロット、又は、Vの字形状の一对のスロットを4対有する金属製の円板である。なお、被処理基体102面内において、ばらつきのない均一な処理を全面に渡って行うためには、被処理基体102上において面内均一性の良好な活性種が供給されることが重要である。スロットアンテナは少なくとも一本以上のスロットを配置することで、大面積に渡ってプラズマを生成させることが可能となり、プラズマ強度・均一性の制御も容易になる。

【0032】

以下、処理装置100の動作について説明する。まず、図示しない真空ポンプを介してプラズマ処理室101内を真空排気する。続いて、ガス供給手段の図示しないバルブが開口され、マスフローコントローラを介して処理ガスが所定の流量でガス導入部105からプラズマ処理室101に導入される。次に図示しない圧力調整弁を調整し、プラズマ処理室101内を所定の圧力に保持する。また、マイクロ波発生源よりマイクロ波を、マイクロ波供給手段、誘電体窓107を介してプラズマ処理室101に供給し、プラズマ処理室101内でプラズマを発生させる。マイクロ波供給手段内に導入されたマイクロ波は、自由空間よりも長い管内波長をもって伝搬し、スロットから誘電体窓108を介してプラズマ処理室101に導入され、誘電体窓107の表面を表面波として伝搬する。この表面波は、隣接するスロット間で干渉し、表面定在波を形成する。この表面定在波の電界により高密度プラズマを生成する。プラズマ生成域の電子密度が高いため処理ガスを効率良く解離できる。また、電界が誘電体近傍に局在するので、電子温度はプラズマ生成域から離れると急速に低下するため、デバイスへのダメージも抑制できる。プラズマ中の活性種は、被処理基体102近辺に拡散等で輸送され、被処理基体102の表面に到達する。しかし、排気路106がプラズマ発生領域と被処理基体102との間に配置され、また、ガス導入部105が導入するガスから見て被処理基体102はプラズマ発生領域の上流に配置されている。この結果、被処理基体102上の活性種(例えば、酸素ラジカル)濃度は $1\text{E}9$ 乃至 $1\text{E}11\text{cm}^{-3}$ 以下となり、安定した制御が可能な時間(例えば、5秒以上)のプラズマ処理を実施することにより、例えば、膜厚が1nm以下の極薄の(例えば、ゲート酸化)膜を被処理基体102上に形成することができる。

【0033】

成膜処理の場合、使用するガスを適宜選択することにより Si_3N_4 、 SiO_2 、 SiOF 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 TiN 、 Al_2O_3 、 AlNM 、 gF_2 などの絶縁膜、 a-Si 、 poly-Si 、 SiC 、 GaAs などの半導体膜、 Al 、 W 、 Mo 、 Ti 、 Ta などの金属膜等、各種の堆積膜を効率よく形成することが可能である。

【0034】

従来は、被処理基体 102 上の活性種濃度はスループットを確保する観点から所定量以下に制御されていなかったため、膜厚が 0.6 nm 乃至 1 nm の極薄膜を被処理基体 102 上に形成しようとする、処理時間が 1 秒以下と非常に短時間となり、安定した成膜又は表面改質を行うことができなかった。これに対して、本実施形態では、活性種濃度を低下させることによって処理時間を制御可能な時間に設定することが可能となり、プラズマ処理の品質を向上することを可能にしている。

【0035】

処理装置 100 において、より低圧で処理するために、磁界発生手段を用いても良い。本発明のプラズマ処理装置及び処理方法において用いられる磁界としては、スロットの幅方向に発生する電界に垂直な磁界であれば適用可能である。磁界発生手段としては、コイル以外でも、永久磁石でも使用可能である。コイルを用いる場合には過熱防止のため水冷機構や空冷など他の冷却手段を用いてもよい。

【0036】

以下、マイクロ波プラズマ処理装置 100 の具体的な適用例を説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【実施例 1】

【0037】

処理装置 100 の一例として、図 2 に示すマイクロ波プラズマ処理装置 100A を使用し、半導体素子の極薄ゲート酸化膜形成を行った。ここで、108A はマイクロ波を誘電体窓 107 を介してプラズマ処理室 101A に導入するためのスロット付無終端環状導波管であり、109 は石英製コンダクタンス制御板である。なお、図 2 において、図 1 と同一部材は同一の参照符号を有し、対応する部材の変形例又は具体例には同一の参照符号にアルファベットを付している。

【0038】

基体 102A として、洗浄により表面の自然酸化膜を除去した $\phi 8"$ P 型単結晶シリコン基板（面方位 $\langle 100 \rangle$ 、抵抗率 $10 \Omega \text{cm}$ ）を使用した。

【0039】

スロット付無終端環状導波管 108A は、TE10 モードで、内壁断面の寸法が $27 \text{mm} \times 96 \text{mm}$ （管内波長 158.8mm ）、導波管の中心径が 151.6mm （一周長は管内波長の 3 倍）のものを用了。スロット付無終端環状導波管 108A の材質は、マイクロ波の伝搬損失を抑えるため、すべてアルミニウム合金を用いている。スロット付無終端環状導波管 108A の H 面には、マイクロ波をプラズマ処理室 101A へ導入するためのスロットが形成されている。スロットは、長さ 40mm 、幅 4mm の矩形で、中心直径が 151.6mm の位置に、放射状に 60° 間隔で 6 本形成されている。スロット付無終端環状導波管 108A には、4E チューナ、方向性結合器、アイソレーター、 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波電源（不図示）が順に接続されている。

【0040】

処理装置 100A はコンダクタンス調整手段の一例としてコンダクタンス制御板 109 を有している。コンダクタンス調整手段 109 は、被処理基体 102A と誘電体窓 107 の真空側の面に形成されるプラズマ発生領域 P との間に設けられ、基体 202 が配置される処理空間の活性種濃度を所定の範囲に維持する。コンダクタンス制御板 109 は、例えば、複数の孔が穿られた円盤又は平板である。コンダクタンス制御板 109 の材質は石英で、均一になるように $\phi 6 \sim \phi 16$ の孔が 20mm ピッチで形成されている。もっともコンダクタンス調整手段の材質は石英に限定されず、MOS-FET のゲート酸化/窒化など金属汚染が問題になる場合には石英、窒化シリコンなどの Si 系絶縁体材料を使用し、金

属汚染が問題にならず、基板への電磁波照射をカットしたい場合には、後述するように、アルミニウムなどの金属を使用してもよい。金属汚染も電磁波照射も問題になる場合には、金属を内蔵したSi系絶縁体を用いる手段もある。

【0041】

プラズマで励起された中性ラジカルなどの活性種の多くは基体に到達することなく排気され、一部の、コンダクタンス制御板109の孔を逆流し基体まで拡散してきた活性種のみが処理に寄与する。ガス流量と排気コンダクタンスを変え流速を变化することにより、処理速度を高精度に制御でき、数分子層の極薄膜も形成可能になる。

【0042】

動作において、基体102Aを支持体103上に設置し、排気系（不図示）を介してプラズマ処理室101A内を真空排気し、 10^{-5} Paの値まで減圧させた。続いて、温調部104に通電し、基体102Aを280℃に加熱し、基体102Aをこの温度に保持した。ガス導入部105を介して窒素ガスを300 sccmの流量で処理室101A内に導入した。次いで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、処理室101A内を133 Paに保持した。次いで、2.45 GHzのマイクロ波電源（不図示）より1.0 kWの電力をスロット付無終端環状導波管108Aを介して供給した。かくして、プラズマ処理室101A内にプラズマを発生させ、20秒間処理を行った。

【0043】

この際、ガス導入部105を介して導入された酸素ガスはプラズマ処理室101A内で励起、分解されて O^+ イオンやOラジカルなどの活性種となり、そのうち一部の活性種は、コンダクタンス制御板109の孔を逆流して基体102A表面に到達し、基体102Aの表面を酸化した。酸化処理中の基体上の酸素活性種密度は $8E9\text{ cm}^{-3}$ であった。

【0044】

処理後、酸化膜厚、均一性、耐圧、リーク電流などの膜質について評価した。酸化膜厚は0.6 nm、膜厚均一性は $\pm 1.8\%$ 、耐圧は9.8 MV/cm、リーク電流は $2.1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ で良好であった。

【実施例2】

【0045】

処理装置100の一例として、図3に示すマイクロ波プラズマ処理装置100Bを使用し、半導体素子の極薄ゲート酸化膜形成を行った。処理装置100Bは、ガス導入部は、処理ガスを導入する導入部105Aと、不活性ガスを導入する導入部105Bとを有し、コンダクタンス制御板109によって分けられたプラズマ処理室101Bのプラズマ発生領域P側に前記導入部105Aと排気路106Bを配置し、被処理基体102側に前記導入部105Bを配置している。なお、図3において、図2と同一部材は同一の参照符号を有し、対応する部材の変形例又は具体例には同一の参照符号にアルファベットを付している。

【0046】

プラズマ処理室101Bの上部周辺から導入部105Aを介して導入された処理ガスは、発生したプラズマにより励起・イオン化・反応して活性化し、支持体103上に載置された被処理基体102Aの表面を低速かつ高品質に処理する。この際、プラズマで励起された中性ラジカルなどの活性種の多くは基体102Aに到達することなく排気され、一部のコンダクタンス制御板109の孔を導入部105Bから導入される不活性ガスのパージにも関わらず逆流し、基体102Aまで拡散してきた活性種のみが処理に寄与する。ガス流量・流量比や排気コンダクタンスを変え流速を变化することにより、処理速度を高精度に制御でき、数分子層の極薄膜も形成可能になる。

【0047】

基体102Aを支持体103に設置し、排気系（不図示）を介してプラズマ処理室101B内を真空排気し、 10^{-5} Paの値まで減圧した。続いて温調部104に通電し、基

体102Aを450℃に加熱し、基体102Aをこの温度に保持した。導入部105Aを介して酸素ガスを10 s c c mの流量で、導入部105Bを介してArガスを190 s c c mの流量で、プラズマ処理室101Bに導入した。次いで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ処理室101B内を13.3 Paに保持した。次いで、2.45 GHzのマイクロ波電源より1.0 kWの電力をスロット付無終端環状導波管108Aを介してプラズマ処理室101Aに供給した。かくして、プラズマ処理室101B内にプラズマを発生させた。導入部105Aを介して導入された酸素ガスはプラズマ処理室101B内で励起、分解されて活性種となり、その極一部は導入部105Bを介して導入されたArガスのパージにも逆らって基体102Aの方向に輸送され、基体102Aの表面が0.6 nm程度酸化された。酸化処理中の基体上の酸素活性種密度は $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0048】

処理後、均一性、耐圧、リーク電流、及びフラットバンドシフトについて評価した。均一性は±2.1%、耐圧は8.9 MV/cm、リーク電流は $5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 ΔV_{fb} は0.1 Vと良好であった。

【実施例3】

【0049】

処理装置100の一例として、図4に示すマイクロ波プラズマ処理装置100Cを使用し、半導体素子キャパシタ絶縁用酸化タンタル膜の形成を行った。ここで、109Aはアルミニウム製のコンダクタンス制御板であり、108Bは同軸導入マルチスロットアンテナである。なお、図4において、図2と同一部材は同一の参照符号を有し、対応する部材の変形例又は具体例には同一の参照符号にアルファベットを付している。

【0050】

コンダクタンス制御板109Aの材質はアルミニウムで、処理が均一になるように $\phi 6 \sim \phi 16$ の孔が20 mmピッチで形成されている。同軸導入スロットアンテナ108Bはマイクロ波電力を給電する中心軸とアンテナ円板上に配された多数のスロットから構成される。同軸導入マルチスロットアンテナ108Bの材質は、マイクロ波の伝搬損失を抑えるため、中心軸はCuを、アンテナ円板はAlを用いている。スロットの形状は、長さ12 mm、幅1 mmの矩形のものが12 mm間隔の同心円状に、円の接線方向に無数に形成されている。同軸導入マルチスロットアンテナ108Bには、4 Eチューナ、方向性結合器、アイソレーター、2.45 GHzの周波数を持つマイクロ波電源（不図示）が順に接続されている。

【0051】

基体102Aを支持体103に設置し、排気系（不図示）を介してプラズマ処理室101C内を真空排気し、 10^{-5} Paの値まで減圧させた。続いて温調部104に通電し、基体102Aを300℃に加熱し、基体102Aをこの温度に保持した。導入部105を介して酸素ガスを200 s c c mの流量で、また、TEOTガスを10 s c c mの流量で処理室101C内に導入した。次いで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、プラズマ処理室101C内を6.65 Paに保持した。次いで、2.45 GHzのマイクロ波電源より2.0 kWの電力を同軸導入スロットアンテナ108Bを介してプラズマ処理室101Cに供給した。かくして、プラズマ処理室101C内にプラズマを発生させた。導入部105を介して導入された酸素ガスはプラズマ処理室101C内で励起、分解されて活性種となり、基体102Aの方向に輸送され、TEOTガスと反応し、酸化タンタル膜が基体102A上に5 nmの厚さで形成された。成膜中の基体上の酸素活性種密度は $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0052】

処理後、均一性、耐圧、リーク電流、及びフラットバンドシフトについて評価した。均一性は±3.1%、耐圧は7.3 MV/cm、リーク電流は $4.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 ΔV_{fb} は0.1 Vと良好であった。

【実施例4】

【0053】

図2に示すマイクロ波プラズマ処理装置100Aを使用し、半導体素子の極薄ゲート窒化膜形成を行った。基体102Aを支持体103上に設置した後、排気系（不図示）を介してプラズマ処理室101A内を真空排気し、 10^{-5} Paの値まで減圧させた。続いて温調部104に通電し、基体102Aを380℃に加熱し、基体102Aをこの温度に保持した。導入部105を介して窒素ガスを700 sccmの流量で処理室101Cに導入した。次いで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、処理室101C内を13.3 Paに保持した。次いで、2.45 GHzのマイクロ波電源（不図示）より1.5 kWの電力をスロット付無終端環状導波管108を介して供給した。かくして、プラズマ処理室101A内にプラズマを発生させ、60秒間処理を行った。

【0054】

この際、導入部105を介して導入された窒素ガスはプラズマ処理室101A内で励起、分解されて N_2^+ イオンやNラジカルなどの活性種となり、その内一部の活性種は、コンダクタンス制御板109の孔を逆流して基体102A表面に到達し、基体102Aの表面を窒化した。窒化処理中の基体上の窒素活性種密度は $8E10\text{ cm}^{-3}$ であった。

【0055】

処理後、窒化膜厚、均一性、耐圧、リーク電流などの膜質について評価した。窒化膜厚は1.2 nm、膜厚均一性は±1.7%、耐圧は9.5 MV/cm、リーク電流は $2.1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ で良好であった。

【実施例5】

【0056】

図2に示すマイクロ波プラズマ処理装置100Aを使用し、半導体素子の極薄ゲート酸化膜の表面窒化を行った。基体102Aを支持体103上に設置した後、排気系（不図示）を介してプラズマ処理室101A内を真空排気し、 10^{-5} Paの値まで減圧させた。続いて温調部104に通電し、基体102Aを350℃に加熱し、基体102Aをこの温度に保持した。導入部105を介して窒素ガスを1000 sccmの流量で処理室102Aに導入した。次いで、排気系（不図示）に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）を調整し、処理室101A内を26.6 Paに保持した。次いで、2.45 GHzのマイクロ波電源（不図示）より1.5 kWの電力をスロット付無終端環状導波管108を介して供給した。かくして、プラズマ処理室101A内にプラズマを発生させ、20秒間処理を行った。

【0057】

この際、プラズマ処理用ガス導入口205を介して導入された窒素ガスはプラズマ処理室201内で励起、分解されて N_2^+ イオンやNラジカルなどの活性種となり、その内一部の活性種は、コンダクタンス制御手段の孔を逆流してシリコン基板202表面に到達し、シリコン基板の表面を窒化した。窒化処理中の基体上の窒素活性種密度は $3E10\text{ cm}^{-3}$ であった。

【0058】

処理後、酸窒化膜厚、均一性、耐圧、リーク電流などの膜質について評価した。酸化膜換算膜厚は1.0 nm、膜厚均一性は±2.2%、耐圧は10.4 MV/cm、リーク電流は $1.8\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ で良好であった。

【0059】

以上、本発明の好ましい実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはいうまでもなく、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本発明の一実施例のマイクロ波プラズマ処理装置の概略断面図である。

【図2】本発明の第1、第4及び第5の実施例のマイクロ波プラズマ処理装置の概略断面図である。

【図 3】 本発明の第 2 の実施例のマイクロ波プラズマ処理装置の概略断面図である。

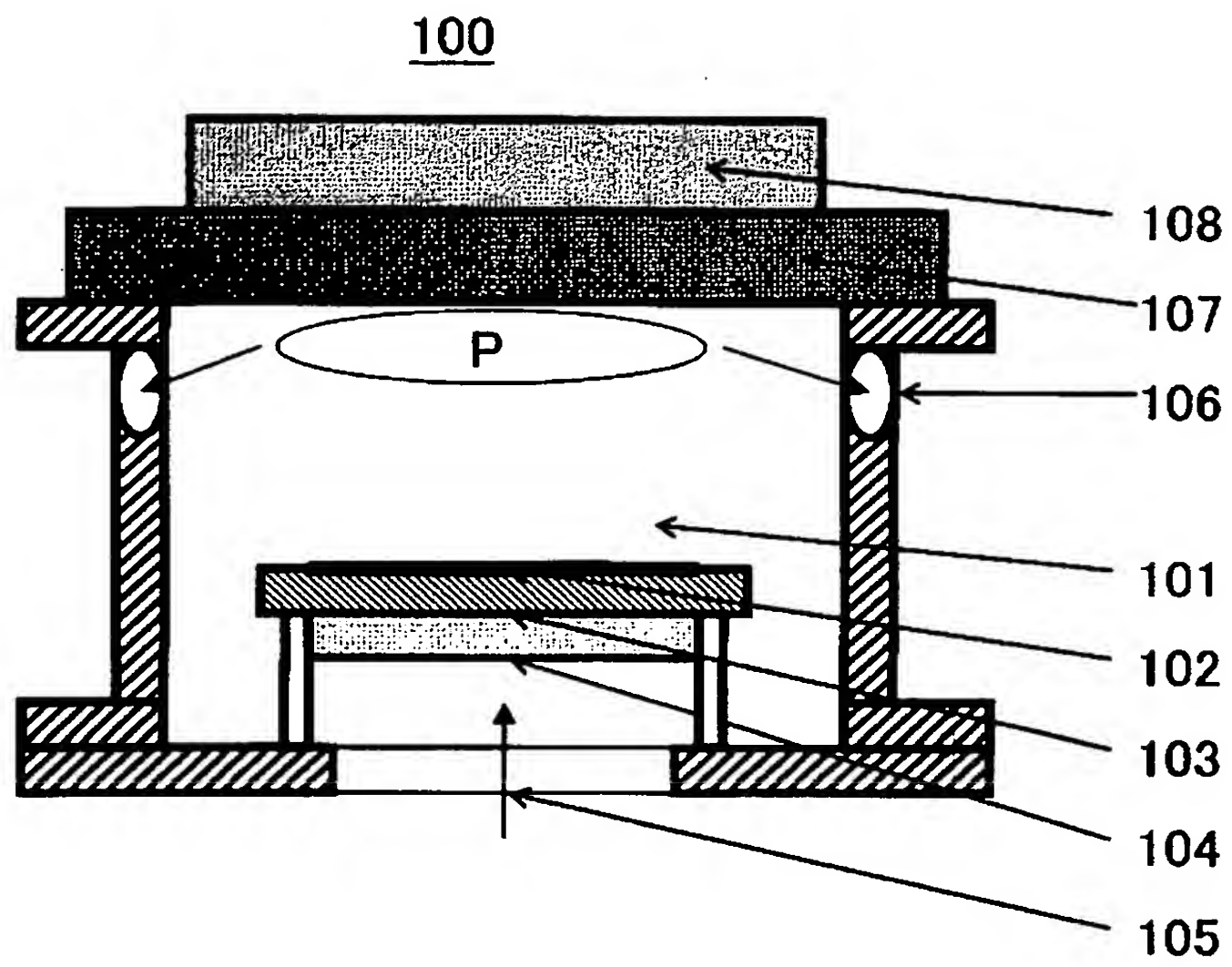
【図 4】 本発明の第 3 の実施例のマイクロ波プラズマ処理装置の概略断面図である。

【符号の説明】

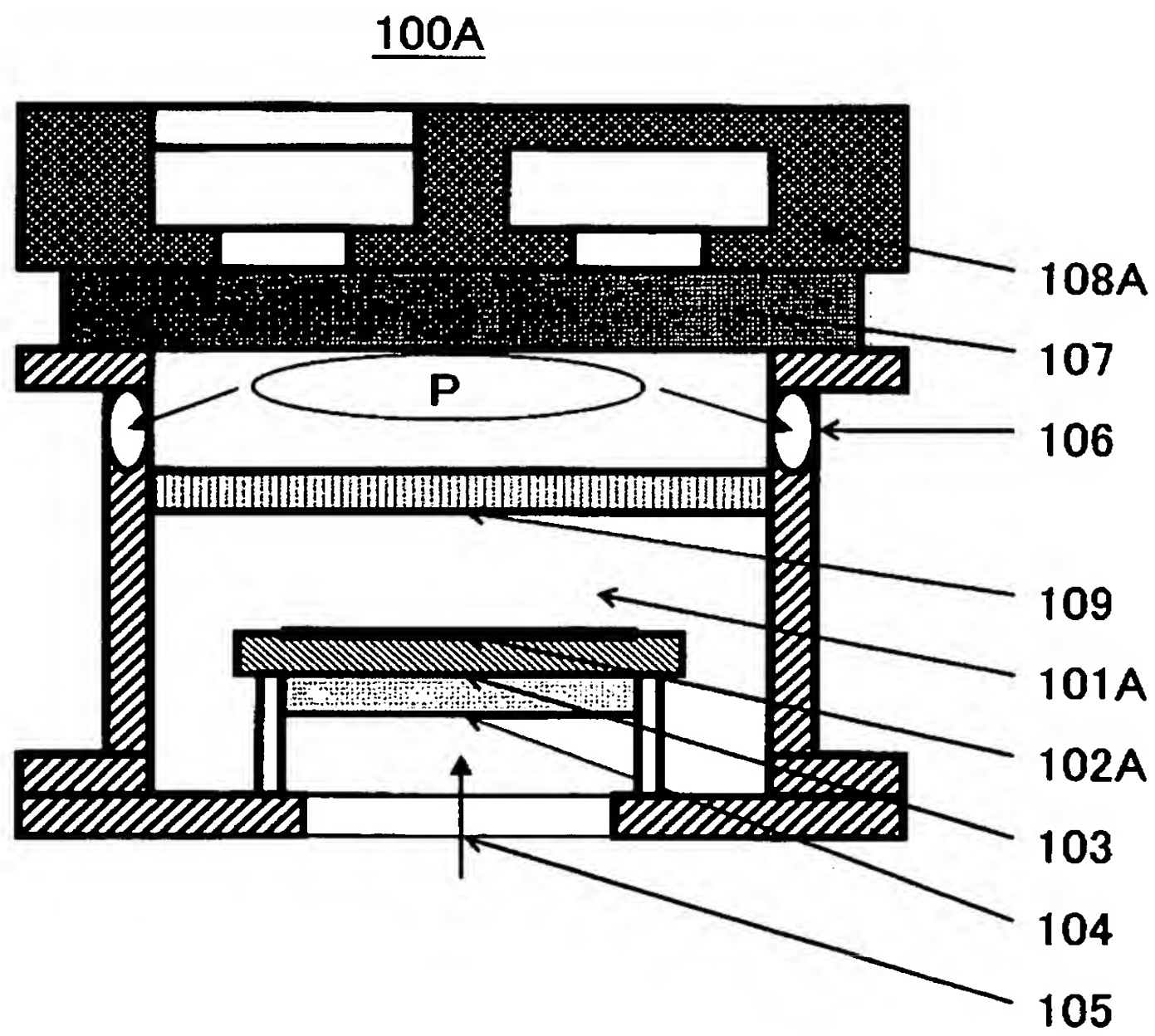
【 0 0 6 1 】

1 0 0、1 0 0 A ~ 1 0 0 C	処理装置
1 0 1、1 0 1 A ~ 1 0 1 C	プラズマ処理室
1 0 2、1 0 2 A	被処理基体
1 0 5、1 0 5 A、1 0 5 B	ガス導入部
1 0 6	排気路又は排気管
1 0 9	コンダクタンス調整手段（又は制御板）

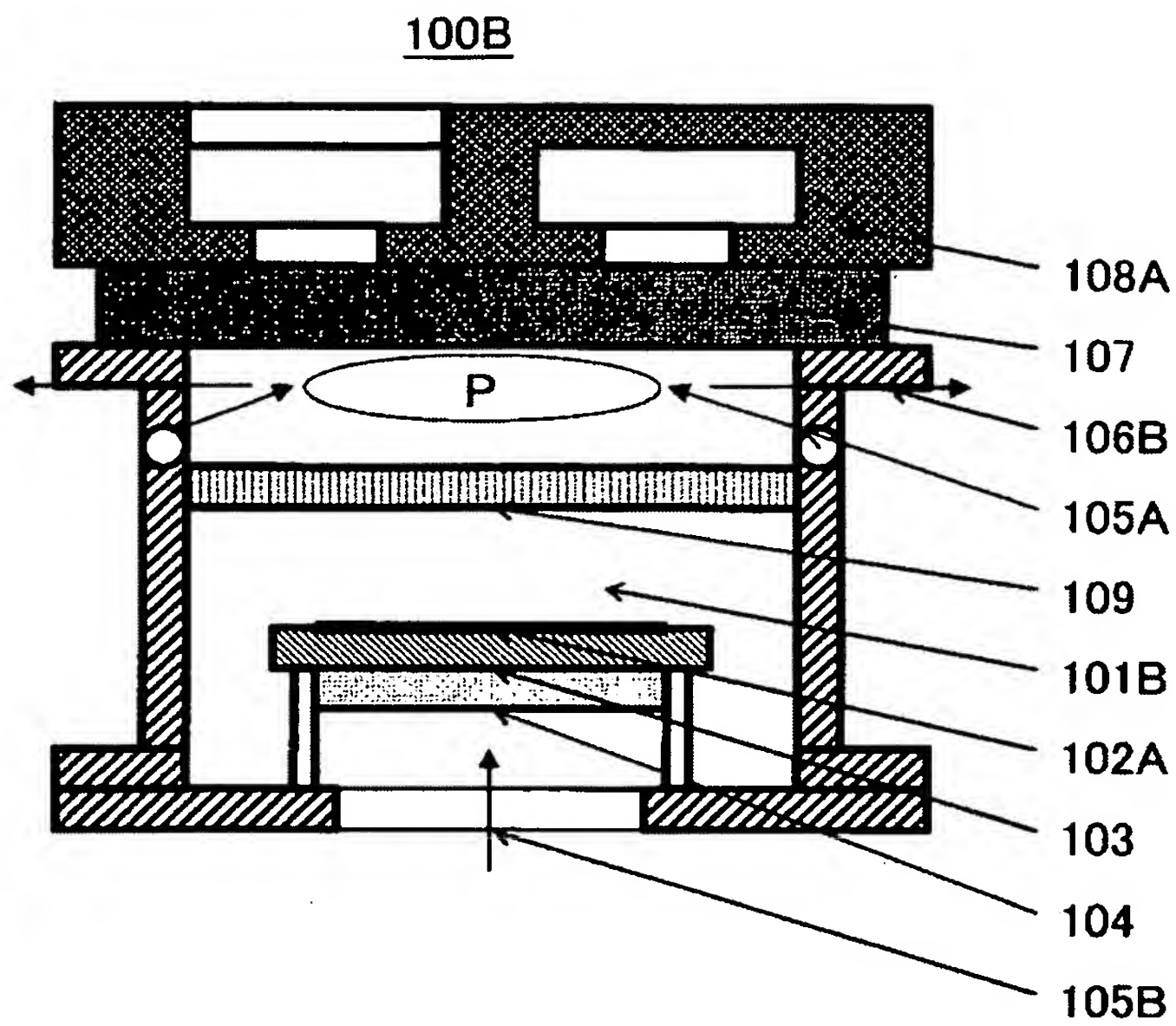
【書類名】 図面
【図 1】



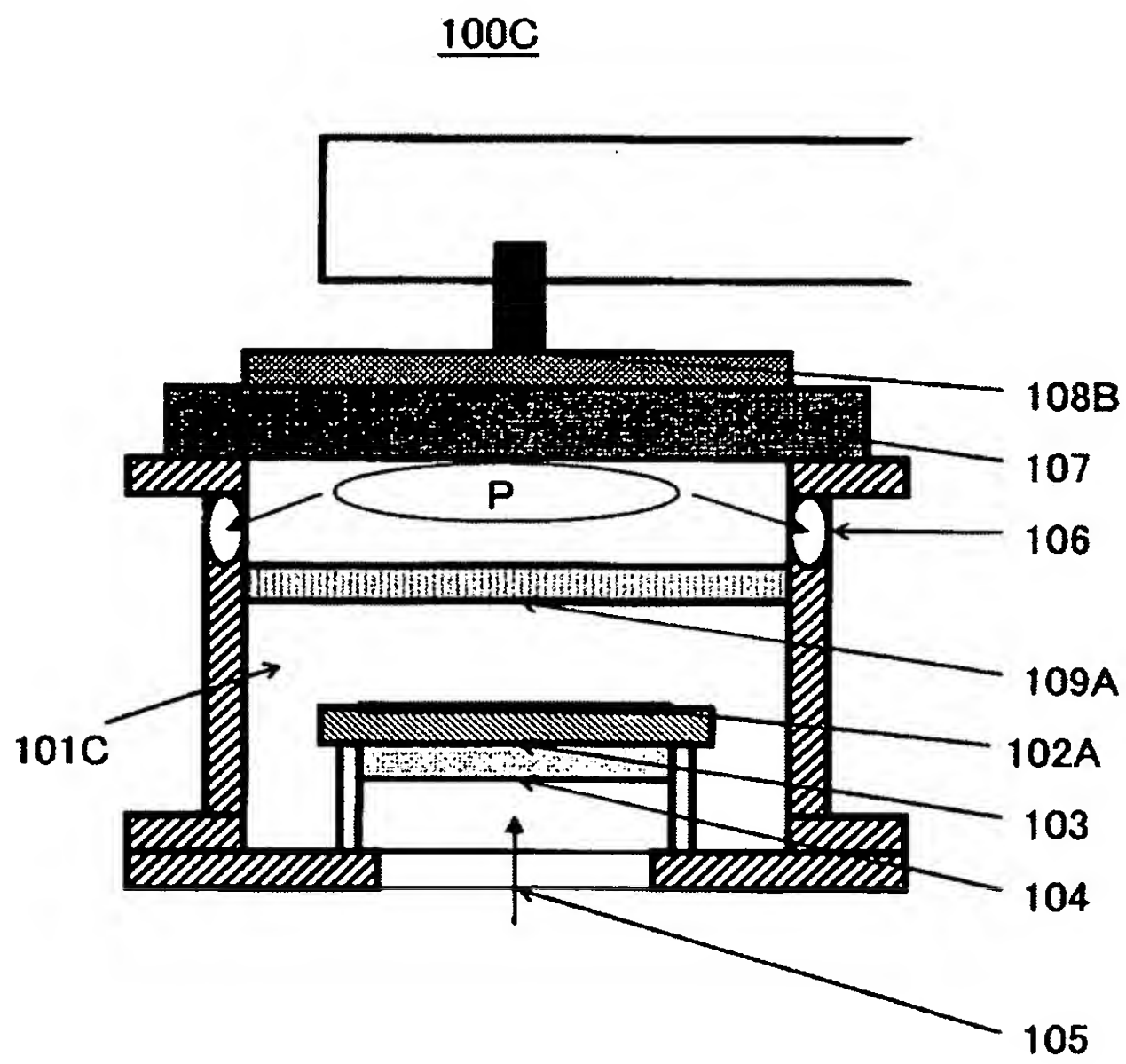
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極薄膜形成時の膜厚制御性を向上する処理装置及び方法を提供する。

【解決手段】 被処理基体にプラズマ処理を施す処理装置であって、前記被処理基体を収納してプラズマを発生する処理室と、当該処理室にガスを導入する手段とを有し、更に、前記プラズマの発生領域よりも前記ガスの上流に前記被処理基体を配置する手段、前記プラズマの発生領域と前記被処理基体との間に配置された排気手段、又は、前記被処理基体上の活性種濃度は $1 \text{ E } 9$ 乃至 $1 \text{ E } 11 \text{ cm}^{-3}$ に維持する手段を有することを特徴とする処理装置を提供する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 7 4 8 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キヤノン株式会社